

## TONER AND MANUFACTURE THEREOF

**Publication number:** JP4019753  
**Publication date:** 1992-01-23  
**Inventor:** NAKAMURA YASUSHIGE; KATAGIRI YOSHIMICHI;  
DATE HITOAKI  
**Applicant:** FUJITSU LTD  
**Classification:**  
- **International:** G03G9/08; G03G9/08; (IPC1-7): G03G9/08  
- **European:**  
**Application number:** JP19900124799 19900515  
**Priority number(s):** JP19900124799 19900515

Report a data error here

**Abstract of JP4019753**

**PURPOSE:**To eliminate the occurrence of filming and to obtain a high electrostatic chargeability and an improved pressure fixing property by using a compound having a hydroxyl group and an amide group in a specific molecule as a binder compound used for a core material, and using a polymerizable polymeric monomer composition as a shell material. **CONSTITUTION:**As the binder compound used for the core material, the compound having at least  $\geq 1$  hydroxyl group and amide group respectively in the molecule expressed by formula 1, is used and the polymer of the polymerizable polymeric monomer composition is used as the shell material. The core material and the above-mentioned shell material are stirred and mixed with a high speed, the shell material being stuck to the core material electrostatically (an ordered mixture), and by applying such the impact force that the ordered mixture is made into collision with a plate at a high speed, the collision energy makes the shell material fused to form an encapsulated toner. Hence the occurrence of filming is reduced and the toner having high electrostatic chargeability and the improved pressure fixing property is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

*No family*

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 03 G 9/08

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

7144-2H

⑭ 公開 平成4年(1992)1月23日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

⑮ 発明の名称 トナーおよびその製造方法

⑯ 特 願 平2-124799

⑰ 出 願 平2(1990)5月15日

⑱ 発 明 者 中 村 安 成 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

⑲ 発 明 者 片 桐 善 道 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

⑳ 発 明 者 伊 達 仁 昭 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

㉑ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

㉒ 代 理 人 弁理士 宮内 佐一郎 外1名

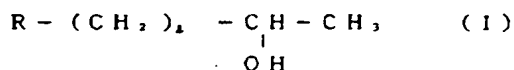
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

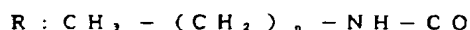
トナーおよびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 芯物質および殻物質よりなるトナーであって、前記芯物質に用いられるバインダ化合物として下記構造式(I)、(II)に示す分子中に水酸基およびアミド基をそれぞれ少なくとも1個以上を有する化合物を用い、前記殻物質として重合可能な重合性単量体組成物の重合体を用いることを特徴とするトナー。



ただし、



(x, m, n ≥ 1)

(2) 前記重合体としてフッ素化合物を含有した重合体を用いることを特徴とする請求項1記載のトナー。

(3) 前記重合体としてシラン化合物を含有した重合体を用いることを特徴とする請求項1記載のトナー。

(4) 前記重合体としてホスファゼン誘導体を含有した重合体を用いることを特徴とする請求項1記載のトナー。

(5) 前記殻物質としてベンゾグアナミン樹脂またはメラミン樹脂を原料とする硬化樹脂球形微粒子を用いることを特徴とする請求項1記載のトナー。

(6) 前記芯物質の表面に前記殻物質を静電的に付着させ、機械的熱的エネルギーにより前記芯物

質表面に前記殻物質を融着させたことを特徴とするトナーの製造方法。

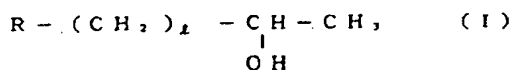
### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔概要〕

電子写真などに用いられる磁気ブラシ現像剤としてのトナーおよびその製造方法に関し、

トナーのフィルミングの発生がなく、また、高い帯電能を有するとともに圧力定着性が良好なトナーおよびその製造方法を提供することを目的とし、

芯物質および殻物質よりなるトナーであって、前記芯物質に用いられるバインダ化合物として下記構造式 (I)、(II) に示す分子中に水酸基およびアミド基をそれぞれ少なくとも1個以上を有する化合物を用い、前記殻物質として重合可能な重合性単量体組成物の重合体を用いるように構成する。

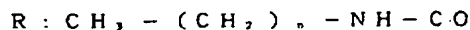


紙等にトナー画像を転写した後、圧力、熱、光等により定着を行い印刷物を得るものである。

前記トナーの現像方法としては、特に米国特許第2786439号等に記載された磁気ブラシ現像方法が広く実用化されている。磁気ブラシ現像方法について詳説すると、磁性キャリアとトナーとを混合攪拌して互いに逆極性に摩擦帯電させた磁性現像剤を用い、磁性現像剤を磁石上に保持したブラシ状の穂により静電潜像担体表面を擦過することによりトナーのみを電気的な吸引力により分離付着させ、静電潜像を現像するものである。従来、磁性現像剤としてはいわゆる二成分系磁性現像剤、詳しくはキャリアとして平均粒径100μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉などの磁性粉末またはこれらの磁性粉末の樹脂被覆粉末が、また、前記トナーとして天然または合成高分子物質よりなるバインダ樹脂中に着色などを分散し平均粒径10μm程度に微粉砕した非磁性絶縁性粉末が常用されている。



(ただし、



( $l, m, n \geq 1$ ))

また、前記芯物質の表面に前記殻物質を静電的に付着させ、機械的熱的エネルギーにより前記芯物質表面に前記殻物質を融着するように構成する。

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真などに用いられる磁気ブラシ現像剤としてのトナーおよびその製造方法に関する。

電子写真法としては、米国特許第2297691号等に記載された方式が周知である。これは一般には光導電性を有する静電潜像担体にコロナ放電などにより一様な静電荷を与え、種々の手段により静電潜像担体上に光像を照射することによって電気的潜像を形成し、次いで潜像をトナーと呼ばれる着色微粉末を用いて現像可視化し、必要に応じて

#### 〔従来の技術〕

かかるトナーの定着方法として、加圧によりトナーを塑性変形させて定着を行う圧力定着方法、トナーに熱を加えてトナーを熔融させて定着を行う熱ロール定着方法やオープン定着方法、有機溶剤によりトナーを熔融させて定着を行う溶剤定着方法、光を照射してそのエネルギーでトナーを熔融させて定着を行う光定着方法などの方式があるが、このなかで最も簡便な方法は加圧によりトナーを定着する圧力定着方式である。すなわち、本定着方法は、

1. 定着に必要なエネルギー源が必要ないことから装置の小型化に連する。
2. 熱ロール定着方式など他の定着方式で必要とされるウォームアップ時間が必要ないことから、クイックスタートが可能である。
3. 定着に際して、熱や光エネルギーを新たに必要としないことから装置の消費電力を低く抑えることが可能となる、

などの利点を有しており、パーソナルユースの小

型複写機や小型プリンタの定着方式として近年大いに注目されている定着方式である。

したがって、従来のトナーには圧力定着用のバインド樹脂が用いられる。この圧力定着に用いるバインド樹脂は、紙などの記録媒体上加圧のみで強固に定着させる必要があることから、圧力を受けることにより容易に塑性変形を起こす軟質な樹脂、例えば低分子量のポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどを用いることが望ましいとされていた。

#### [発明が解決しようとする課題]

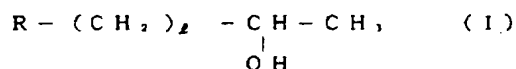
しかしながら、このようなトナーに軟質樹脂を単独で用いると、以下の問題点が生じる。

1. トナー保存中や装置内のトナー補給ホッパ中において、僅かな圧力や熱によりトナー粒子同士が相互に付着したブロッキングやケーキングなどの凝集現象を起こす。この現象が生じると、トナーホッパからのトナー補給がスムーズに行われなくなる。

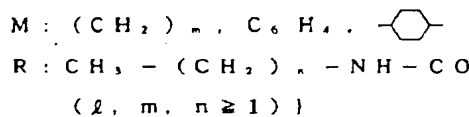
トナーフィルミンクの発生がなく、また、高い帯電能を有するとともに圧力定着性が良好なトナーおよびその製造方法を提供することを目的とする。

#### [課題を解決するための手段]

前記目的を達成するために、本発明は、芯物質および殻物質よりなるトナーであって、前記芯物質に用いられるバインド化合物として下記構造式(I)、(II)に示す分子中に水酸基およびアミド基をそれぞれ少なくとも1個以上を有する化合物を用い、前記殻物質として重合可能な重合性単量体組成物の重合体を用いるものである。



(ただし、



以下、本発明を詳しく説明する。

2. ブロッキングやケーキングが生じる粒子同士が凝集するため、トナーの粒径、形状が変わることなどに基づき、トナーに対する摩擦帯電が適切に行えなくなる。

3. バインド樹脂が軟質であるがために、トナーを摩擦帯電させる部位、例えば、一成分現像方法ではブレード等、二成分現像方法ではキャリア等にトナーが粘着(フィルミンク)して、トナーに適切な摩擦帯電が行えなくなる。

4. 例示した、ポリエチレン、ポリプロピレン化合物等の一般に圧力定着用トナーバインドに多用される樹脂は染料等の帯電助剤を添加した場合においても、摩擦帯電され難い特性を有しており、使用環境条件や現像プロセス条件の僅かな変動により現像に必要な帯電量を維持できなくなる。

5. フォトコンドラムに対してトナーがフィルミンクを起こすことにより、フォトコンドラムの光学的、電気的特性を損い、適切な潜像形成ができなくなることがある。

本発明は、以上の実情に鑑みなされたもので、

まず、分子中に水酸基を有するカルボン酸化合物と1級アミン化合物の縮重合により、カプセルトナーの芯物質の主成分を得る。これに染料、カーボンブラックなどの着色剤を溶解混練後、粉砕分級し、芯物質を得る。

次に、重合可能な単量体をカチオン(アンオン)重合または縮重合またはラジカル重合(懸濁重合または乳化重合)によって微粒子化(5 μm以下)し、殻物質を得る。

この際、縮重合は熱硬化性樹脂を溶液中で重合する方法、またはスプレードライによる重合方法をとる。また、ラジカル重合を使用する場合、懸濁重合の方が分散剤の環境安定性への影響が少なく、より好ましい。

以下ラジカル重合を用いる場合は、重合開始剤を重合性単量体に溶解させ、この重合性単量体組成物をホモキサや超音波ホモジナイザを用いて、水などの分散媒中に分散させる。ついで、ラジカル重合し、単量体組成物を硬化させ、微小粒子を得る。

重合開始剤は水溶性や油溶性の開始剤を1種類もしくは2種類以上組み合わせて任意に使用することができ、重合には熱および光やγ線等の電磁波を任意に使用することができる。

重合開始剤としては公知のどのような水溶性の光重合開始剤であってもよいが、その具体例としてはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンジル、ベンゾフェノン、1,3,4,4'-テトラ-(1-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンソディウムベンゼンサルフィネート、ソディウムp-トルエンサルフィネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネイト、イソブチルパーオキシド、イソプロピルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、サクシニクアシッドパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニル)、2,2'-アゾビス(1-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、2,2'-アゾビス(2-ア

ミジノプロパン)ジアセテート、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,3-ブタンジオール、3,4-ヘキサンジオール、3ソディウムホルムアルデヒドジサルファイト、4-ビベリジノールヒドロクロライドなどを使用することができる。さらにこれらの開始剤は1種もしくは複数種組み合わせて使用することができる。

一方、殻剤の原料となるビニル系単量体としては公知のものが利用できる。具体例を挙げれば、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ジクロロスチレン、ジプロモスチレン、p-フェニルスチレン、1,1'-ブチルスチレン、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、メチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、アクリロニトリル、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロー

ルプロパントリメタクリレート、1,3-ブタジエン、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルタネートなどがある。

これらの単量体は単独もしくは混合して使用することができる。

次に、前記芯物質と前記殻物質を高速で攪拌混合を行い、殻物質を芯物質に静電的に付着させる(オーダードミクスチャ)。次に、このオーダードミクスチャを高速で板に衝突させるような衝撃力を加え、衝突エネルギーにより殻物質を融着させてカプセルトナーを形成する。

#### [作用]

圧力定着方式においては、定着性を向上させるため、バインダに軟質樹脂を用いる必要がある。しかし、これを用いると二成分現像剤においては、キャリア表面にトナーが融着するキャリアフィルミリングが発生し、トナーが帯電しなくなり正常な印字特性を維持できなくなってしまう。

一方、逆に硬質樹脂を用いると、良好な圧力定

着性が得られなくなってしまう。

これらの問題は前記カプセルトナーにより解決される。このカプセルトナーでは、優れた圧力定着性を有する芯物質表面を殻物質で一様に被覆したため、定着性を良好で、キャリアフィルミリングも発生することがなく、高い帯電能を有している。

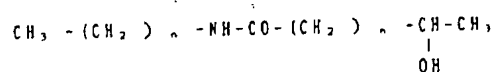
#### [実施例]

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、実施例により限定されるものではない。

#### 実施例1

まず、芯物質を下記のようにして製造する。

モノアミド樹脂                      分子構造



n = 3~30

94重量部

染料 S-34 (オリエント化学製)

3重量部

カーボンブラック Black Pearls 1

(キャボット製)

3重量部

を熔融混練後、粉碎分級し、平均粒径  $1.2 \mu\text{m}$  の芯物質 A を得た。

次に、殻物質を下記の重量部を用いて製造する。

単量体

スチレン (和光純薬製)

80重量部

ブチルアクリレート (和光純薬製)

10重量部

2-エチルヘキシルメタクリレート (和光純薬製)

10重量部

重合開始剤

アゾビスイソブチロニトリル (和光純薬製)

1重量部

すなわち、上記開始剤および分散剤としてポリビニルアルコール (和光純薬社製) 0.02% 入りの蒸留水 500重量部中に前記単量体組成物を入れ、室温 (20℃) でディスペンサー (9,800r.p.m.) を用いて3分間攪拌した。その後ディスペンサーをスリーワンモータに変え、100r.p.m.にて攪拌しながら50℃、10時間で重合した。次に、水に分散した重合物を遠心分離し、ろ別した。この重合物をph

した。

現像後のトナーの粉像の厚さにかかわらず、定着率90%以上と良好な圧力定着性を示した。

(2) 攪拌時間に伴う帯電量の推移

次に、試作したカプセルトナーと樹脂コートフェライトキャリア (平均粒径  $100 \mu\text{m}$ ) をトナー濃度4wt%で混合し、ボールミルを用いて攪拌を行った。10min, 1, 50, 100b 攪拌時に現像剤採取し、各時間の帯電量を測定した。

10min 攪拌時の帯電量は  $-12 \mu\text{C/g}$  を示し、これより100b攪拌を行っても  $-10 \mu\text{C/g}$  の帯電量を維持した。

(3) キャリアフィルミンクの有無

次に、100b攪拌後のキャリアの表面状態をSEM像で観察することによりキャリアフィルミンクの有無を調べた。

キャリア表面にトナー融着はまったく認められず、トナーフィルミンクは発生していなかった。

実施例 2

が8以下になるまで水洗を3回繰り返し、平均粒径  $0.9 \mu\text{m}$  の大きさの殻物質 A の粒子を作成した。

次に、芯物質 A を17重量部及び殻物質 A を23重量部ヘンシェルミキサ (FM-100型、三井三池製作所エンジニアリング) により攪拌混合を行い、殻物質 A を芯物質 A 表面に静電的に付着させた。次に、前記混合物を高速気流中衝撃カプセル化法により、トナー表面に融着させたところ平均粒径  $14.5 \mu\text{m}$  のカプセルトナーが得られる。

(1) 定着性試験

次に、試作したカプセルトナーをミニ現像機を用いてトナー層の厚さの異なる ( $15 \sim 30 \mu\text{m}$ ) 粉像を普通紙上に作製し、これを圧力定着用試験機の圧力定着部を通してトナーの定着像を得た。なお、本試験機の圧力定着部の線圧は  $15 \text{kg/cm}$ 、ニップ長  $0.6 \text{mm}$  である。次に、この定着像に対して粘着テープ (スコッチメンディングテープ、住友3M社製) を一定荷重 ( $1 \text{kg}$ ) を張りつけて、2.5cm/s で引き剥がし、テープ引き剥がし前後の光学濃度の比によって定着率を求め、定着性を評価

芯物質 A と以下の製造方法によって作成された殻物質 B を用い、実施例 1 と同様の方法でカプセルトナーを作成した。

単量体

スチレン (和光純薬製)

80重量部

ブチルアクリレート (和光純薬製)

10重量部

重合開始剤

2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) ジアセテート (和光純薬製)

1重量部

を用いて殻物質 B を製造した。

すなわち、上記開始剤および分散剤としてポリビニルアルコール (和光純薬社製) 0.02% 入りの蒸留水 500重量部中に前記単量体組成物を入れ、室温 (20℃) でホモミキサー (24,000r.p.m.) を用いて3分間攪拌した。その後ホモミキサーをスリーワンモータに変え、100r.p.m.にて攪拌しながら50℃、10時間で重合した。次に、水に分散した重合物を遠心分離し、ろ別した。この重合物をphが8以下になるまで水洗を3回繰り返し、平均粒径  $0.9 \mu\text{m}$  の大きさの殻物質 B の粒子が作成された。

得られたカプセルトナーについて実施例1の

(1), (2), (3) の評価を同様に行った。

現像後のトナーの粉像の厚さにかかわらず、定着率80%以上と良好な圧力定着性を示した。

10min 攪拌時の帯電量は $-12\mu\text{C}/\text{g}$ を示し、これより100h攪拌を行っても $-12\mu\text{C}/\text{g}$ の帯電量を攪拌した。

キャリア表面にトナーの融着はまったく認められず、トナーフィルミングは発生していなかった。

#### 比較例1

カプセルトナーの芯物質について実施例1の(1), (2), (3) の評価を同様に行った。

(1) 定着率は粉像の厚さにかかわらず95%以上と良好であった。

(2) 10分攪拌時には $-8\mu\text{C}/\text{g}$ であるが、1h攪拌すると $-2.8\mu\text{C}/\text{g}$ となり100hでは $-2.1\mu\text{C}/\text{g}$ とほとんど帯電しなかった。

(3) 100h攪拌後のキャリアの表面にはトナーが融着しており顕著なトナーフィルミングが確認され

ルアルコール(和光純薬社製)0.02%入りの蒸留水500重量部中に前記単量体組成物を入れ、室温(20℃)でディスペンサー(9,800r.p.m)を用いて3分間攪拌した。その後、ディスペンサーをスリーワンモータに変え、100r.p.mにて攪拌しながら50℃、10時間で重合した。次に、水に分散した重合物を遠心分離し、ろ別した。この重合物をpHが8以下になるまで水洗を3回繰り返し、平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の大きさの殻物質Cの粒子を作成した。

得られたカプセルトナーについて、実施例1の定着性試験、攪拌時間に伴う帯電量の推移の測定、およびフィルミングの有無の調整を行ったところ、実施例1と同様な効果が得られた。

#### 実施例4

芯物質Aと以下の製造方法によって作成された殻物質Dを用い、実施例1と同様の方法でカプセルトナーを作成した。

単量体

スチレン(和光純薬製)

80重量部

た。

#### 実施例3

実施例3および実施例4においては、トナーの殻物質としてフッ素化合物を含有した重合体を用いている。フッ素化合物を用いると、特に水溶性が高く、フィルミングが少なくなる。

芯物質Aと以下の製造方法によって作成された殻物質Cを用い、実施例1と同様の方法でカプセルトナーを作成した。

単量体

スチレン(和光純薬製)

80重量部

ブチルアクリレート(和光純薬製)

10重量部

トリフロロエチルメタクリレート(共栄社油脂製)

10重量部

重合開始剤

2,2-アゾビス(2-アミノプロパン)ジアセテート(和光純薬製)

1重量部

を用意する。

次に、上記開始剤および分散剤としてポリビニ

ルアルコール(和光純薬社製)0.02%入りの蒸留水500重量部中に前記単量体組成物を入れ、室温(20℃)でディスペンサー(9,800r.p.m)を用いて3分間攪拌した。その後、ディスペンサーをスリーワンモータに変え、100r.p.mにて攪拌しながら50℃、10時間で重合した。次に、水に分散した重合物を遠心分離し、ろ別した。この重合物をpHが8以下になるまで水洗を3回繰り返し、平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の大きさの殻物質Dの粒子を作成した。

重合開始剤

2,2-アゾビス(2-アミノプロパン)ジアセテート(和光純薬製)

1重量部

を用意する。

次に、上記開始剤および分散剤としてポリビニルアルコール(和光純薬社製)0.02%入りの蒸留水500重量部中に前記単量体組成物を入れ、室温(20℃)でホモミキサー(24,000r.p.m)を用いて3分間攪拌した。その後ホモミキサーをスリーワンモータに変え、100r.p.mにて攪拌しながら50℃、10時間で重合した。次に水に分散した重合物を遠心分離し、ろ別した。この重合物をpHが8以下になるまで水洗を3回繰り返し、平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の大きさの殻物質Dの粒子を作成した。

得られたカプセルトナーについて、実施例1の定着性試験、攪拌時間に伴う帯電量の推移の測定、およびフィルミングの有無の調整を行ったところ、

実施例1と同様な効果が得られた。

#### 実施例5

実施例5および実施例6においては、トナーの殻物質としてシラン化合物を含有した重合体を用いている。シラン化合物を用いると、水性が高くフィルミングが少なくなる。

芯物質Aと以下の製造方法により作成された殻物質Eを用い、実施例1と同様の方法でカプセルトナーを作成した。

#### 単量体

スチレン (和光純薬製) 80重量部  
ブチルアクリレート (和光純薬製) 10重量部  
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (チッソ製) 10重量部

#### 重合開始剤

2,2-アゾビス (2-アミジノプロパン) ジアセテート (和光純薬製) 1重量部  
を用意した。

次に、上記開始剤および分散剤としてポリビニ

ブチルアクリレート (和光純薬製) 10重量部  
3-メタクリロキシプロピルトリス (メトキシエトキシ) シラン (チッソ製) 10重量部

#### 重合開始剤

2,2-アゾビス (2-アミジノプロパン) ジアセテート (和光純薬製) 1重量部  
を用意した。

次に、上記開始剤および分散剤としてポリビニルアルコール (和光純薬社製) 0.02% 入りの蒸留水 500重量部中に前記単量体組成物を入れ、室温 (20℃) でホモミキサー (24,000r.p.m.) を用いて3分間攪拌した。その後、ホモミキサーをスリーワンモータに変え、100r.p.m.にて攪拌しながら50℃、10時間で重合した。次に、水に分散した重合物を遠心分離し、ろ別した。この重合物をpHが8以下になるまで水洗を3回繰り返し、平均粒径 0.9μm の大きさの殻物質Fの粒子を作成した。

得られたカプセルトナーについて、実施例1の定着性試験、攪拌時間に伴う帯電量の推移の測定、およびフィルミングの有無の調整を行ったところ、

ルアルコール (和光純薬社製) 0.02% 入りの蒸留水 500重量部中に前記単量体組成物を入れ、室温 (20℃) でディスパーサー (9,800r.p.m.) を用いて3分間攪拌した。その後ディスパーサーをスリーワンモータに変え、100r.p.m.にて攪拌しながら50℃、10時間で重合した。次に水に分散した重合物を遠心分離し、ろ別した。この重合物をpHが8以下になるまで水洗を3回繰り返し、平均粒径 0.9μm の大きさの殻物質Eの粒子を作成した。

得られたカプセルトナーについて、実施例1の定着性試験、攪拌時間に伴う帯電量の推移の測定、およびフィルミングの有無の調整を行ったところ、実施例1と同様な効果が得られた。

#### 実施例6

芯物質Aと以下の製造方法によって作成された殻物質Fを用い、実施例1と同様の方法でカプセルトナーを作成した。

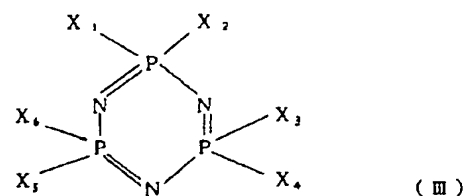
#### 単量体

スチレン (和光純薬製) 80重量部

実施例1と同様な効果が得られた。

#### 実施例7

実施例7および実施例8においては、トナーの殻物質として次式 (Ⅲ) に示すホスファゼン誘導体を含有した重合体を用いている。ホスファゼン誘導体を用いると、特に、硬度が大きく、耐水性、熱安定性が優れているため、ドラムおよびキャリアのフィルミングが少なくなる。



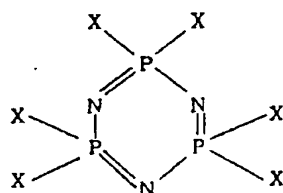
(上記式においてX<sub>1</sub>～X<sub>6</sub>は同一もしくは異なっているとしてもよく、それぞれ水素、ハロゲン及びアクリルもしくはメタクリル含有の基からなる群から選ばれる基を表す。但し、X<sub>1</sub>～X<sub>6</sub>のうち少なくとも1つはラジカル重合可能なアクリルもしくはメタクリル含有の基からなる。)



芯物質Aと以下の製造方法により作成された殻物質Gを用い、実施例1と同様の方法でカプセルトナーを作成した。

また、ホスファゼン誘導体を以下のように合成する。

すなわち、ヘキサクロシクロトリホスファゼン(新日曹化学) 1重量部、ピリジン3重量部をベンゼン10重量部に溶解したのち、ヒドロキシエチルメタクリレート2重量部を2時間で滴下し、60℃で10時間反応し、下記構造式の化合物を得た。



(ここでX:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、O-を示す。)

次に、殻物質を以下のように製造する。

単量体

スチレン(和光純薬製) 80重量部

#### 実施例6

芯物質Aと以下の製造方法によって作成された殻物質Hを用い、実施例1と同様の方法でカプセルトナーを作成した。

単量体

スチレン(和光純薬製) 80重量部

ブチルアクリレート(和光純薬製) 10重量部

パーフロロオクチルメタクリレート(共栄社油脂製) 10重量部

重合開始剤

2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジアセテート(和光純薬製) 1重量部

を用意する。

次に、上記開始剤および分散剤としてポリビニルアルコール(和光純薬社製) 0.02% 入りの蒸留水 500重量部中に前記単量体組成物を入れ、室温(20℃)でホモミキサー(24,000r.p.m.)を用いて3分間攪拌した。その後、ホモミキサーをスリーワンモータに変え、100r.p.m.にて攪拌しながら50

ブチルアクリレート(和光純薬製) 10重量部

前記構造式の化合物 10重量部

重合開始剤

2,2-アゾビスイソブチロニトリル(和光純薬製)

1重量部

を用意する。

次に、上記開始剤および分散剤としてポリビニルアルコール(和光純薬社製) 0.02% 入りの蒸留水 500重量部中に前記単量体組成物を入れ、室温(20℃)でディスペンサー(9,800r.p.m.)を用いて3分間攪拌した。その後、ディスペンサーをスリーワンモータに変え、100r.p.m.にて攪拌しながら50℃、10時間で重合した。次に水に分散した重合物を遠心分離し、ろ別した。この重合物をpHが8以下になるまで水洗を3回繰り返し、平均粒径 0.5 $\mu\text{m}$  の大きさの殻物質Gの粒子を作成した。

得られたカプセルトナーについて、実施例1の定着性試験、攪拌時間に伴う帯電量の推移の測定、およびフィルミングの有無の調整を行ったところ、実施例1と同様な効果が得られた。

7、10時間で重合した。次に水に分散した重合物を遠心分離し、ろ別した。この重合物をpHが8以下になるまで水洗を3回繰り返し、平均粒径 0.9 $\mu\text{m}$  の大きさの殻物質Hの粒子を作成した。

得られたカプセルトナーについて、実施例1の定着性試験、攪拌時間に伴う帯電量の推移の測定、およびフィルミングの有無の調整を行ったところ、実施例1と同様な効果が得られた。

#### 実施例9

実施例9においては、トナーの殻物質としてベンゾグアナミン樹脂またはメラミン樹脂を原料とする硬化樹脂球形微粒子を用いている。この微粒子を用いると、耐水性、熱安定性に優れるため、ドラムやキャリアのフィルミングが少なくなる。

前記芯物質Aを11重量部及び殻物質として 0.3 $\mu\text{m}$  メラミンとホルムアルデヒド縮合物(エポスターS125:日本触媒化学)を21重量部ヘンシェルミキサ(FM-100型 三井三池製作所エンジニアリング)により攪拌混合を行い、殻物質を芯物質A

表面に静電的に付着させた。次に、前記混合物を高速度気流中衝撃カプセル化法により、トナー表面に融着させたところ平均粒径 $12.9\mu\text{m}$ のカプセルトナーが得られた。

得られたカプセルトナーについて、実施例1の定着性試験、攪拌時間に伴う帯電量の推移の測定、およびフィルミングの有無の調整を行ったところ、実施例1と同様な効果が得られた。

〔発明の効果〕

以上説明してきたように、本発明によれば、フィルミングの発生が少なくなり、高い帯電能を有するとともに圧力定着性が良好なトナーを得ることができる。

特許出願人 富士通株式会社

代理人 弁理士 宮内 佐一郎

代理人 弁理士 竹内 進